

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-082115

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

A61K 6/083  
A61K 6/00  
C09J 4/02

(21)Application number : 05-231351

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1993

(72)Inventor : KOMURA IKUO  
KAWASHIMA MITSUNOBU

### (54) PRIMER COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a primer composition showing excellent adhesiveness to both adamantane and dentin by blending a vinyl compound with a water-soluble vinyl compound, water, an aromatic sulfinate and an aromatic secondary and/or tertiary amine in a limited composition ratio.

CONSTITUTION: This primer composition comprises (A) 5-30wt.% of an acidic group-containing vinyl compound (e.g. 10-acryloyloxydecyldihydrogenphosphate), (B) 10-50wt.% of a hydroxyl group-containing water-soluble vinyl compound (e.g. 2-hydroxyethyl acrylate), (C) 35-75wt.% of water, (D) 2-15wt.% of an aromatic sulfinate (e.g. benzenesulfonic acid) and (E) 2-15wt.% of an aromatic secondary and/or tertiary amine (e.g. Nmethylaniline). The composition is usable as a one-pack type primer by dissolving the five components collectively. In order to improve storage stability, the components A and D are preferably packed separately not to exist in the same pack.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82115

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	6/083	7019-4 C		
	6/00	A 7019-4 C		
C 0 9 J	4/02			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-231351

(22) 出願日 平成5年(1993)9月17日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 小村 育男

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 河島 光伸

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 プライマー組成物

(57) 【要約】

【目的】 生体硬組織、特に歯牙に対するアクリル系接着剤の接着力を増強させることができる生体硬組織用プライマー組成物を提供する。

【構成】 酸性基を有するビニル化合物、水酸基を有する水溶性ビニル化合物、水、芳香族スルフィン酸塩および芳香族第2級または／および第3級アミンの5成分を特定の比率で含有する組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 酸性基を有するビニル化合物 5～30重量%、(b) 水酸基を有する水溶性ビニル化合物 10～50重量%、(c) 水 35～75重量%、(d) 芳香族スルフィン酸塩 2～15重量%、(e) 芳香族第2級または／および第3級アミン 2～15重量%を含有してなることを特徴とするプライマー組成物。

【請求項2】 (a) 酸性基を有するビニル化合物と (d) 芳香族スルフィン酸塩が同一の溶液に入らないように分離して包装されていることを特徴とする請求項1記載のプライマー組成物。

【請求項3】 請求項1項記載のプライマー組成物および (i) 酸性基を有するアクリル系モノマー、(ii) 酸性基を持たないアクリル系モノマーと (iii) 重合開始剤からなるアクリル系接着剤から構成されていることを特徴とする接着剤セット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は生体硬組織、特に歯牙エナメル質および象牙質にアクリル系接着剤で接着操作を行うに際し、接着力を増強する目的で、被着体である生体硬組織に前処理を施すためのプライマー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 今日、歯科治療において歯牙の部分的欠損をコンポジットレジン、歯科用合金、陶材等の修復材料で補綴する場合、アクリル系の歯科用接着剤がしばしば利用される。この種の接着剤の歯牙に対する接着性は過去20年間の品質改良により飛躍的に向上したが、未だ完璧なレベルには到達していない。即ち、歯牙と修復物の接着界面に隙間が発生し、その隙間から細菌が侵入して2次カリエスや歯髄炎を惹起すること、修復物の維持を接着に頼った場合、修復物自身が脱落する場合があることが報告されている。こうしたトラブルをできるだけ減らそうとする努力が続けられ、接着操作の前に歯牙表面にある種のプライマーを塗布しておくことで歯牙／接着剤間の接着力が増強されることが近年明らかにされた。

【0003】 例えば、Journal of Dental Research Vol. 63, P1087-1089 (1984年) にはグルタルアルデヒド／2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) ／水からなるプライマー組成物が象牙質との接着増強効果を示すことが記載されている。ただし、この技術では、プライマーを塗布する前にエチレンジアミン四酢酸三ナトリウム塩水溶液で象牙質表面のスミア層 (切削屑層) をクリーニング (脱灰除去) しておかないと接着増強効果が表れないという弱点が存在した。その後、このクリーニングを不要とするプライマーが開発された。例えば特開昭62-223289にはHEMA水溶液にマレイン酸、

トリプロモ酢酸、塩酸などの酸を添加したプライマーはクリーニングなしのエナメル質、象牙質への接着力を顕著に向上させることが記載されている。歯科材料・器械第9巻、65-73頁 (1990年) にはHEMA水溶液にN-メタクリロイルアラニンやN-アクリロイルアラニンのような酸性基を有するモノマーを添加したプライマーはクリーニングなしのエナメル質、象牙質への接着力を顕著に向上させることが記載されている。さらに、特開平4-8368には、(i) 水 0.5～90重量%、(ii) 水酸基を有する重合性化合物 5～90重量%、(iii) 酸性基を有する重合性化合物 0.1～90重量%、および (iv) 酸性基を有するアミノ化合物 0.01～30重量%を含有するプライマー組成物が開示されている。該特許はHEMA水溶液に酸性基を有するモノマーを添加したプライマーに比し、更にそれへ酸性基を有するアミノ化合物を適量添加することにより、象牙質への接着性が飛躍的に向上すると主張している。

【0004】 これらのプライマーは、なるほど各々の特許が主張する使用法においては接着効果が認められるが、実用上は未だはなはだ不完全な物であると言わざるをえない。例えば、特開昭62-223289のプライマーは光重合型の歯科用接着剤を組み合わせて使用すれば顕著な接着増強効果が現われるが、化学重合型接着剤との組み合わせではその効果は、わずかである。加うるに、プライマーに配合されている非重合性の酸成分が溶出し、歯髄に有害性を及ぼすことが指摘されている。歯科材料・器械第9巻、65-73頁 (1990年) 記載のプライマーは化学重合型接着剤との組み合わせにおいて、接着増強効果を示すがその程度は牛エナメル質に対して  $103 \text{ kg/cm}^2$ 、牛象牙質に対して  $80 \text{ kg/cm}^2$  であり、2次カリエス、修復物の脱落、歯髄炎などの接着不足に由来する問題を完全に解決するには未だ不十分である。特開平4-8368に開示されたプライマー組成物は、光重合型の接着剤との組み合わせにおいて優れた接着増強効果を示すが化学重合型接着剤との組み合わせでは、その効果は低い。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、アクリル系歯科用接着剤の重合方式に関係なくエナメル質、象牙質の双方への接着性を著しく向上させることのできる生体硬組織用プライマーを提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を達成すべく、鋭意検討を重ねた結果、下記の如く特定成分を限定された組成比にて調合したプライマー組成物において課題を達成しうることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は

- (a) 酸性基を有するビニル化合物 5～30重量%、
- (b) 水酸基を有する水溶性ビニル化合物 10～50

重量%

(c) 水 35～75重量%

(d) 芳香族スルフィン酸塩 2～15重量%および

(e) 芳香族第2または／および第3級アミン 2～15重量%を含有してなるプライマー組成物に関する。該組成物は上記5成分(a)～(e)を一括溶解した1液型のプライマーとして使用できるが、貯蔵安定性を良くするために、(a)と(d)が同一の包装にはいらないように分離して包装されることが望ましい。

【0007】以下に本発明をさらに具体的に説明する。本発明において使用する酸性基を有するビニル化合物の酸性基とはリン酸モノエステル基、リン酸ジエステル基、ホスホン酸基、ホスホン酸モノエステル基、ホスフィン酸基などのリン酸誘導体、カルボキシル基、スルホン酸基である。こうした酸性基を有するビニル化合物としては2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフェニルホスホネート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルホスフィネート、N-(10-ホスホノデシル)(メタ)アクリルアミド、4-ビニルベンゼンホスホン酸、4-ビニルベンジルホスホン酸などのリン酸誘導体、(メタ)アクリル酸、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、イソフタル酸(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸、1,1,1-トリカルボキシウンデシル(メタ)アクリレート、N-(メタ)アクリロイルアラニン、N-(メタ)アクリロイル-5-アミノサリチル酸、4-ビニル安息香酸などのカルボン酸化合物、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸などのスルホン酸化合物を挙げることができる。

【0008】これらの化合物のなかでもとりわけ接着増強効果の大きい化合物群はリン酸誘導体であり、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェートや2-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフェニルホスホネートが代表例である。酸性基を有するビニル化合物は1種類のみならず複数を適宜併用してもよい。それらの好ましい濃度は5～30重量%であり、この範囲から逸脱すると接着増強効果が著しく減退する。

【0009】次に、本発明において使用する水酸基を有する水溶性ビニル化合物について説明する。水酸基はアルコール性水酸基を意味し、カルボン酸、フェノール類

は含まない。水溶性とは常温において10重量%以上の溶解性を意味する。具体例としては2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ

(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリトールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミドを挙げることができる。

【0010】これらの化合物の中でも接着増強効果の点で特に好ましいものは2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリトールモノ(メタ)アクリレートに代表されるポリオールモノ(メタ)アクリレートである。これらは1種類のみならず複数を適宜併用してもよく、その好ましい濃度は10～50重量%である。この範囲から逸脱すると接着増強効果が著しく減退するので好ましくない。

【0011】次に、本発明において使用する水はその目的からして微生物および有害成分を含んではならず、蒸留または／および膜濾過法で精製されたものが好適に用いられる。水の配合量は35～75重量%、より好ましくは50～65重量%である。この範囲を逸脱すると接着増強効果に悪影響が現われる。

【0012】本発明では、上記主要3成分即ち、(a)酸性基を有するビニル化合物、(b)水酸基を有する水溶性ビニル化合物、および(c)水の他に(d)芳香族スルフィン酸塩と(e)芳香族第2級アミンまたは／および第3級アミンを重合開始剤または促進剤として配合する。芳香族スルフィン酸塩が酸性基を有するビニル化合物と接触すると芳香族スルフィン酸が生成し、芳香族スルフィン酸／芳香族第2級または第3級アミンの組み合わせになると常温重合が始まる。更に本プライマー組成物が常温硬化型歯科用アクリル系接着剤と接触すると接着剤中に通常配合されている有機過酸化物がプライマー側へ移行し、該スルフィン酸／該アミン／有機過酸化物の系が形成され、重合反応はより急激に進行することになる。

【0013】本発明に使用される芳香族スルフィン酸塩としてはベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸、o-トリエンスルフィン酸、エチルベンゼンスルフィン酸、デシルベンゼンスルフィン酸、ドデシルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸、クロルベンゼンスルフィン酸、ナフタリンスルフィン酸などのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉄塩、銅塩、亜鉛塩、アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩を挙げることができる。これらは1種類のみならず複数を適宜併用してもよい。好ましい

濃度は2～15重量%であり、この範囲から逸脱すると接着増強効果が大きく低下する。

【0014】次に本発明に使用される芳香族第2級および第3級アミンとしては、N-メチルアニリン、N-メチル-p-トルイジン、N-メチル-m-トルイジン、N-メチル-o-トルイジン、N-エタノール-p-トルイジン、N-エタノール-m-トルイジン、N-エタノール-o-トルイジン、p-メチルアミノ安息香酸エチル、m-メチルアミノ安息香酸エチル、o-メチルアミノ安息香酸エチル、p-メチルアミノアニソール、m-メチルアミノアニソール、o-メチルアミノアニソール、1-メチルアミノナフタレン、2-メチルアミノナフタレン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-m-トルイジン、N,N-ジメチル-o-トルイジン、N,N-ジエタノール-p-トルイジン、N,N-ジエタノール-m-トルイジン、N,N-ジエタノール-o-トルイジン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、m-ジメチルアミノ安息香酸エチル、o-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノアニソール、m-ジメチルアミノアニソール、o-ジメチルアミノアニソール、1-ジメチルアミノナフタレン、2-ジメチルアミノナフタレンなどを挙げることができる。これらは1種類のみならず複数を適宜併用してもよい。好ましい濃度は2～15重量%の範囲内であり、この範囲から逸脱すると接着増強効果が大きく低下する。

【0015】本発明のプライマー組成物には、既述の必須成分の他に必要に応じて揮発性の水溶性有機溶剤を加えることができる。具体的にはエチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンなどを挙げることができる。これらはプライマー組成物

$[(a) + (b) + (c) + (d) + (e)]$  100重量部に対して0～500重量部の割合で添加して用いられる。500重量部を越える添加は接着増強効果を弱めることになる。

【0016】本発明のプライマー組成物には上記成分以外に必要に応じて、光重合開始剤、重合禁止剤、顔料、香料、フィラーなどの添加剤を所望により加えることもできる。光重合開始剤としては紫外または/および可視光を有効波長するものが好ましく、例えばカンファーキノン/4-ジメチルアミノ安息香酸エステル系、カンファーキノン/4-ジメチルアミノベンゾフェノン系、カファークイノン/芳香族スルフィン酸塩系、カファークイノン/2-メルカプトベンゾキサゾール系、カファークイノン/5-アルキルバルビツール酸系、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジアルキルケタール、クロロチオキサントン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイドなどが好適に用いられる。

【0017】本発明のプライマー組成物を構成する

(a) 酸性基を有するビニル化合物と (d) 芳香族スル

フィン酸塩を同一溶液中に混合すると貯蔵安定性が著しく低下するので、プライマーの調合から使用までの期間が長い場合には両成分は必ず別々の容器の貯蔵されるよう2分割包装形態に採る必要がある。(a)成分は (d)成分以外のすべての成分と共存可能であり、また (d)成分は (a)成分以外のすべての成分と共存可能であるので、全成分の2分割の組み合わせは多数あるが代表例としては  $[(a) + (b)] / [(c) + (d) + (e)]$ 、 $[(a) + (b) + (c)] / [(c) + (d) + (e)]$ 、 $[(a) + (b) + (c) + (e)] / [(c) + (d) + (e)]$ 、 $[(a) + (c) + (e)] / [(b) + (d) + (e)]$ などを挙げる事ができる。

【0018】本発明のプライマー組成物は以下の手順に従って生体硬組織の接着に用いられる。(1)プライマー組成物を被着体即ち、歯牙エナメル質、歯牙象牙質、または骨の表面に塗布する(2)10秒～10分間放置してプライマー組成物を被着体に浸透させる(3)余剰のプライマーをエアブローにて除去する(4)アクリル系の歯科用または整形外科用接着剤をプライマーを塗布した面上に塗布し、もう一方の被着体(歯科用コボジットレジン、金属、セラミックス、樹脂、生体硬組織)と接着する。

【0019】本発明のプライマー組成物と組み合わせて使用するアクリル系接着剤としては、(i)酸性基を有するアクリル系モノマー、(ii)酸性基を持たないアクリル系モノマー、および(iii)重合開始剤からなり、更に必要に応じて(iv)フィラーが添加されたものが好適に用いられる。

【0020】酸性基を有するアクリル系モノマーとしては、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェート、ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ハイドロジェンホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸、11, 11-カルボキシウンデシル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0021】酸性基を持たないアクリル系モノマーとしてはメチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのモノ(メタ)アクリレートの他、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ビス[(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ]フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロ

パン (Bis-GMAと称する)、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、ジ-2- (メタ) アクリロイルオキシエチル、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジカーバメイトなどが挙げられる。

【0022】重合開始剤としてはベンゾイルパーオキサイド/芳香族スルフィン酸塩/芳香族第2級または/および第3級アミン系、部分酸化トリブチルボラン、バルビツル酸/銅塩系などの化学重合型開始剤の他、カンファーキノン/4-ジメチルアミノ安息香酸エチル系、カンファーキノン/4-ジメチルアミノベンゾフェノン系、カンファーキノン/芳香族スルフィン酸塩系、カンファーキノン/2-メルカプトベンゾキサゾール系、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイドなどの光重合型の開始剤が好適に用いられる。

【0023】フィラーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、有機無機複合フィラ

一、シリカ、アルミナ、バリウムガラス、ランタンガラス、ジルコニアガラスなどが好適に用いられる。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】実施例1~7

酸性基を有するビニル化合物として6-メタクリロイルオキシヘキシルジハイドロジエンホスフェート、水酸基を有する水溶性ビニル化合物として2-ヒドロキシエチルメタクリレート、蒸留水、芳香族スルフィン酸塩としてベンゼンスルフィン酸ナトリウム、芳香族第3級アミンとしてN, N-ジエタノール-*p*-ートルイジンを使用して、それらの組成比を本発明の範囲内で変化させた7種類のプライマー (表1に組成を記載) を調製した。

【0026】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
MHP 1)	5	15	30	5	5	15	15
HEMA 2)	30	20	20	10	50	20	20
蒸留水	55	55	40	75	35	48	48
BSS 3)	5	5	5	5	5	2	15
DEPT 4)	5	5	5	5	5	15	2
エナメル質 接着強度 (Kg/cm <sup>2</sup> ) (E)	211	267	272	201	214	232	245
象牙質 接着強度 (Kg/cm <sup>2</sup> ) (D)	148	182	137	130	146	135	147
(E) + (D)	359	449	409	331	360	367	392

1) 6-メタクリロイルオキシヘキシルジハイドロジエンホスフェート

2) 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3) ベンゼンスルフィン酸ナトリウム

4) N, N-ジエタノール-*p*-ートルイジン

【0027】他方、人の前歯を20mmφ×15mmの金属製リングに樹脂包埋し、歯軸に平行方向に研磨してエナメル質平面試料を得た。同様に人の臼歯を包埋し、歯軸と平行方向に研磨して象牙質平面試料を得た。それぞれの試料は使用直前まで水中に保存した。

【0028】エナメル質平面および象牙質平面は使用直前に1000番のシリコン・カーバイド研磨紙にし湿式研磨してから水洗し、表面の水分を歯科用エアシリンジにて軽く吹き飛ばした。これらの表面に調製直後のプライマー (実施例1から7のうちの1つ) を筆で塗布し、そのまま60秒放置してからエアシリンジで軽く乾燥した。続いて、市販の歯科用接着剤「パナビアEX」

(株) クラレ製、酸性基を有するアクリル系モノマ

一、酸性基を持たないアクリル系モノマー、重合開始剤およびフィラーを構成成分としている) を用いて4mmφ×4mmの円柱状ステンレスチップをエナメル質および象牙質平面に接着した。接着から15分経過した時点で37℃水中へ接着試料を浸漬し、24時間後に剪断接着強度を測定した (クロスヘッドスピード=0.5mm/分)。1条件7個の試料を測定し、それらの平均値を表1の下段に記載した。実施例1から7のすべてにおいて、エナメル質接着強度は201kg/cm<sup>2</sup>以上であり、象牙質接着強度は130kg/cm<sup>2</sup>以上であった。また両方の和は359kg/cm<sup>2</sup>以上であった。

【0029】ちなみに、プライマーを使わずにパナビアEXのみで接着した場合のエナメル質接着強度は137

$\text{kg}/\text{cm}^2$ 、象牙質接着強度は $81\text{ kg}/\text{cm}^2$ であった。また両方の和は $218\text{ kg}/\text{cm}^2$ であった。

【0030】比較例1～11

実施例1～7と同一の成分を用いながら組成比は本発明の範囲を逸脱するように調合した11種類のプライマー（比較例1～11）を用いて実施例1～7と同様の接着実験を行った。結果は表2の下段に示した。比較例1か

ら11のすべてにおいて、エナメル質接着強度は $192\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下であり、象牙質接着強度は $113\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下であった。また両方の和は $299\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下であった。

【0031】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
MHP	0	35	35	15	15	35	15	5	5	15	20
HEMA	35	0	55	25	25	15	5	55	5	25	20
蒸留水	55	55	0	55	55	40	70	30	80	58	20
BSS	5	5	5	0	5	5	5	5	5	1	20
DEPT	5	5	5	5	0	5	5	5	5	1	20
エナメル質 接着強度 ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ) (E)	144	176	189	172	180	191	166	175	163	192	165
象牙質 接着強度 ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ) (D)	113	87	96	72	85	108	102	110	88	76	71
(E) + (D)	257	263	285	244	265	299	268	285	251	268	236

【0032】実施例8～14

酸性基を有するビニル化合物 (a) として表3記載のMDP、フェニル-p、4-MET、4-AET、11-DCUMの5種、水酸基を有する水溶性ビニル化合物 (b) としてHEMA、EMの2種、蒸留水 (c) 芳香族スルフィン酸塩 (d) としてBSS、PTSKの2種、芳香族第2級または第3級アミン (e) としてDEPT、EPTの2種を用い成分 (a), (b), (c), (d), (e) の組成比は10:30:50:5:5に固定して、表3に示す実施例8から14までの7種類のプライマーを調製した。

【0033】これらのプライマーを用いて、実施例1～

7までの方法に従ってエナメル質および象牙質接着強度を求め、その結果を表3の下段に示した。エナメル質接着強度は $228\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上、象牙質接着強度は $131\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上であり、かつ両方の和は $361\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上であった。酸性基を有するビニル化合物 (a) がリン酸の誘導体、即ちMDPとフェニル-pの場合に、他の酸性基を有するビニル化合物、即ち4-MET、4-AET、および11-DCUMより有意に優れた接着強度が得られていることは表3から明らかである。

【0034】

【表3】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
MDP 1)	10					10	10
フェニル-P 2)		10					
4-MET 3)			10				
4-AET 4)				10			
11-DCUM 5)					10		
HEMA	30	30	30	30	30		30
EM 6)						30	
蒸留水	50	50	50	50	50	50	50
BSS	5	5	5	5	5	5	
PTSK 7)							5
DEPT	5	5	5	5	5	5	
EPT 8)							5
エナメル質接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) (E)	284	307	236	228	230	292	276
象牙質接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) (D)	202	185	144	135	131	196	211
(E) + (D)	486	492	380	363	361	488	487

- 1) 10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、  
 2) 2-メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンフェニルホスフェート、  
 3) 4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸、5) 4-アクリロイル  
 オキシエチルトリメリット酸、6) エリトリールモノメタクリレート、7)  
 p-トルエンスルフィン酸カリウム、8) N-エタノール-p-トルイジン

# 【0035】実施例15

下記のA液、B液からなる2液型のプライマー組成物  
 「プライマー(I)」を調製した。

A液: MDP 30重量%  
 HEMA 40  
 水 25  
 DEPT 5  
 B液: 水 85重量%  
 BSS 10  
 DEPT 5

ト型(化学重合型)のアクリル系接着剤「接着剤DP」  
 を調製した。

一方、下記のAペースト、Bペーストからなる2ペース

Aペースト: MDP 5重量%  
 Bis-GMA 15  
 1,6-ヘキサジオールジメタクリレート 4.5  
 シラン処理したシリカ粉末 75  
 ベンゾイルパーオキサイド 0.5  
 Bペースト: Bis-GMA 15重量%  
 1,6-ヘキサジオールジメタクリレート 9.4  
 シラン処理したシリカ粉末 75  
 DEPT 0.3



2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスル 0. 3  
フィン酸ナトリウム

ただし、Bis-GMAは2, 2'-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン。

【0036】プライマー(I)および接着剤DPからなる接着剤セットの歯牙に対する接着力を評価するために以下の実験を行った。まず、プライマー(I)のA液とB液を0. 1gずつ混ぜ合わせた溶液を実施例1~7において準備した人のエナメル質平面試料に塗布し、そのまま60秒間放置してから歯科用レアシリンジで軽く乾燥した。続いて、接着剤DPのAペーストとBペーストを0. 2gずつ練り合せてから、これを4mmφ×4mmの円柱状ステンレスチップに塗布し、エナメル質平面に圧接した。同様に、人の象牙質平面に対してもプライマー(I)と接着剤DPを用いてステンレスチップを接着

接着剤MP: MDP

Bis-GMA

1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート 6. 9

シラン処理されたシリカ粉末 7. 5

カンファーキノン 0. 3

4-ジメチルアミノ安息香酸エチル 0. 3

【0039】実施例15のプライマー(I)を被着体(人のエナメル質平面、象牙質平面)に塗布し、次いで接着剤MPを用いて4mmφ×4mmの円柱状歯科用コンポジットレジン「クリアフィルフォトコア」(クラレ製)硬化体を、その上に圧接した。硬化体のななめ横、4方向から歯科用照射器「ライテル-II」(群馬牛尾電機製)にて20秒づつ4回照射した。接着から15分経過した時点で37℃水中へ接着試料を浸漬し、24時間後に剪断接着強度を測定した。

【0040】エナメル質接着強度は273kg/cm<sup>2</sup>( $\eta=7$ )、象牙質接着強度は231kg/cm<sup>2</sup>であった。両方の和は504kg/cm<sup>2</sup>である。ちなみに

プライマー(II): MDP

HEMA

水

カンファーキノン

4-ジメチルアミノ安息香酸エチル 0. 5

【0043】プライマー(II)と接着剤DPの組み合わせ(比較例12)で実施例15に準じて接着試験を行ったところ、エナメル質接着強度は165kg/cm<sup>2</sup>、象牙質接着強度は83kg/cm<sup>2</sup>であった。両方の和は248kg/cm<sup>2</sup>である。

【0044】一方、プライマー(II)と接着剤MPの組合せ(比較例13)で実施例16に準じて接着試験を行ったところ、エナメル質接着強度は240kg/cm<sup>2</sup>

接着剤ML: MDP

HEMA

Bis-GMA

した。接着から15分経過した時点で37℃水中へ接着試料を浸漬し、24時間後に剪断接着強度を測定した(クロスヘッドスピード=0. 5mm/分)。

【0037】1条件7個の試料の測定値の平均は、エナメル質接着強度=295kg/cm<sup>2</sup>、象牙質接着強度=216kg/cm<sup>2</sup>であった。両方の和は511kg/cm<sup>2</sup>である。ちなみに、プライマー(I)を使用せずに接着剤DPのみで接着した場合のエナメル接着強度は145kg/cm<sup>2</sup>、象牙質接着強度は92kg/cm<sup>2</sup>であった。

【0038】実施例16

下記の1ペーストからなる光重合型のアクリル系接着剤「接着剤MP」を調製した。

2. 5重量部

1. 5

6. 9

7. 5

0. 3

0. 3

プライマー(I)を用いずに接着剤のMPのみで接着した場合のエナメル接着強度は132kg/cm<sup>2</sup>、象牙質接着強度は101kg/cm<sup>2</sup>であった。

【0041】実施例15、16から本発明のプライマーは組み合わせるアクリル系接着剤の重合方式に関係なく、エナメル質、象牙質双方に対する接着を著しく増強する効果を有することが明らかである。

【0042】比較例12、13

光重合開始剤であるカンファーキノン/4-ジメチルアミノ安息香酸エチル系を含む下記の1液型プライマー組成物「プライマー(II)」を調製した。

1. 5重量%

2. 5

5. 9

0. 5

0. 5

m<sup>2</sup>、象牙質接着強度は156kg/cm<sup>2</sup>であった。両方の和は396kg/cm<sup>2</sup>である。

【0045】比較例12、13からプライマー(II)では組み合わせる接着剤の重合方式の違いにより接着増強効果に大きな差が生ずることが明らかである。

【0046】実施例17

下記に示す1液型の光重合性アクリル系接着剤「接着剤ML」を調製した。

1. 5

3. 0

5. 1

カンファーキノン	2
4-ジメチルアミノ安息香酸エチル	2

【0047】実施例15のプライマー(I)を被着体(人のエナメル質平面、象牙質平面)に塗布し60秒間放置した後、歯科用エアシリンジで軽くエアブローして余剰のプライマーを吹き飛した。その上へ接着剤MLを塗布し、更にその上に4mmφの穴を明けた厚さ2mmのテフロン製割型を置き、穴の内部の接着剤MLに向けて歯科用照射器で20秒間照射した。次いでこの穴の内部へ歯科用コンポジットレジン「フォトクリアフィルA」(クラレ製)を充填し、その上から再度光照射を40秒間行った。最後の光照射から15分経過した時点で

37℃水中に接着試料を浸漬し、24時間後に剪断接着強度を測定した。

【0048】エナメル質接着強度は312kg/cm<sup>2</sup>、象牙質接着強度は226kg/cm<sup>2</sup>であった。両方の和は538kg/cm<sup>2</sup>である。

【0049】

【発明の効果】本発明のプライマー組成物をあらかじめ、生体硬組織、特に歯牙エナメル質および象牙質に塗布してから生体硬組織用アクリル系接着剤にて接着することにより、該接着剤の接着力が著しく増強される。